

ポリマーの放射率

藤倉 嘉昭

工学部物質工学科

Emissivity of Polymers

Yoshiaki FUJIKURA

*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering,
Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa 992-8510, Japan*

(平成10年8月26日受理)

Abstract

Thermal radiation of a substance consists of two phases. The one phase is caused by the composition and structure of a substance and the other phase is affected by volume, surface roughness, and surface area of emitter. It must be noted that polymers have many kinds of compositions and structures. On this study we measured the total normal emissive powers of these polymer films and the reference plate at around 300 K by using a specially made apparatus. Emissivity of a polymer film can be determined by comparing the film with the reference plate in the emissive power under the same conditions. The relationship between the emissivity of polymer films and their thickness bears a characteristic feature according to their compositions and structures. Infrared absorption spectra can be used to explain this relationship since a good infrared absorber is also a good infrared emitter. Study for the emissivity of polymers is important not only to define one of the thermophysical properties of polymers, but also to utilize the emissive properties of these materials in an effective way. In the area of the technical applications of polymers, investigations are being made on surface temperature measurements, in melt-spinning and in film production by remote sensing. The use of polymers in solar energy collectors, greenhouses, and the drying of polymers by radiation have been of special interest in commercial applications. Also, the use of polymers in coating electronic printed-circuit boards and building materials have been explored. Polymers have wide applications where thermal energy is utilized, yet few researchers have studied the emissivities of polymers.

1. 緒 言

温度 T のすべての物質は分子や原子の熱振動によって、常にその表面から熱線（電磁波）を放射したり吸収したりしている。

熱放射様式¹⁾によって、物質を黒体、灰色体および選択放射体に分類することができ、それを Fig.1 に示す。

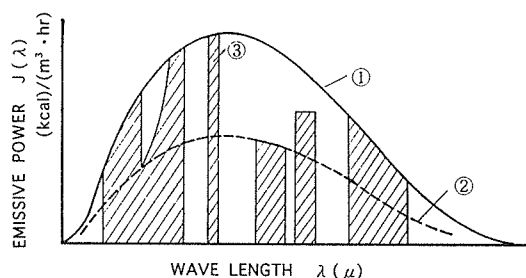


Fig. 1 Spectral emissive power :

- ① Black body
- ② Gray body
- ③ Spectrally selective body.

黒体の放射能 $J_b(\lambda)$ は Planck によって(1)式のように与えられている。

$$J_b(\lambda) = \frac{c_1}{\lambda^5 (e^{c_2/\lambda T} - 1)} \quad (\text{kcal}/\text{m}^2 \text{ hr}) \dots\dots\dots (1)$$

$$c_1 = 2\pi c_0^2 h, \quad c_2 = c_0 h / \kappa$$

c_0 : 真空中での光速

h : プランクの定数

κ : ボルツマン定数

全波長にわたって(1)式を積分すると

$$J_b = \int_0^\infty J_b(\lambda) d\lambda = \sigma T^4 \dots\dots\dots (2)$$

$$\sigma = 4.88 \times 10^{-8} \quad (\text{kcal}/\text{m}^2 \text{ hrK}^4)$$

となり、黒体の熱放射エネルギーは絶対温度 T の4乗に比例する。また、(1)式の導関数

$dJ_b(\lambda)/d\lambda$ から最大放射能を示す波長 λ_{\max} は(3)式により決定される。

$$\lambda_{\max} T = 2898 \quad (\mu\text{K}) \dots\dots\dots (3)$$

灰色体の熱放射は放射率 ($0 < \varepsilon < 1$) を黒体のスペクトル或いは全放射エネルギーに乗じて求められる。

選択放射は黒体放射を超えない範囲でスペクトル放射能も全エネルギーも全く自由である。

熱放射の特徴は、温度勾配による熱伝導と温度差による対流と異なり、絶対温度の累乗を示すことであり、さらに、熱移動の媒体が不要であることである。

本研究では、室温付近のポリマーフィルムから放射される熱放射を測定する装置を試作・検定し、これを用いてポリマーフィルムの熱放射を測定し、その放射率 (ε) とフィルム厚さ (δ) との関係曲線を得た。ポリマーの化学構造、重合度、共重合体、結晶化度、表面粗さなどが、ポリマーの $\varepsilon - \delta$ 特性に与える効果を検討した。これらの研究は熱放射現象の理解を深めるばかりでなく、ポリマーフィルムの製造や溶融紡糸での温度測定に重要である。すなわち、運動しているポリマーの温度は非接触でポリマーからの熱放射を測定し、それに放射率を加味して決定されるからである。さらに、ハウス栽培での放射冷却防止、熱線によるポリマーの乾燥においても放射・吸収・透過の問題は重要である。しかし、ポリマーの熱放射に関する研究は遅れているのか、内密にされているのか、公表されているものが少なく、あっても断片的なものである²⁾。熱の吸収を最大にし、反射と放射を最小にした太陽の集熱板³⁾と、熱線は透さないが紫外・可視光線は良く透す断熱ガラスやグリーンハウス^{4,5)}などの開発研究に関連報告が少々見受けられるにすぎない。

2. 対流静止型熱放射測定装置

2.1 測定装置概略

主にポリマーフィルムの温度300 K 近傍での熱放射を測定するために Fig.2に示してあるような装置を試作した。すなわち、保温したケース①の中に入れた検出部②によって、ヒーター③の下面に接着した試料④からの熱放射を受ける。検出部全体にわたって、常温付近の測定感度を上げるため、⑤のジュワービンよりポンプ⑥によって各部に氷水を循環させている。⑦はシャッターである。⑧は各部の温度を測定するための0.10 mm ϕ 銅-コンスタンタン熱電対である。⑨は外部から熱放射が入ってくるのを防ぐとともに、二次反射してサーモパイルに入るのを防いでいるしゃへいリングで、上下の間隙は2 mm位である。⑩はシャッターガイドである。この装置全体にわたって、試料以外からの熱放射を最

小限に防ぐ必要のあるところには、放射率の小さい市販のアルミホイル⑪を接着してある。また逆に熱放射の吸収を最大にしたいところには、ベンゼンすす⑫を塗ってある。⑬は装置内を乾燥させるためのシリカゲルである。

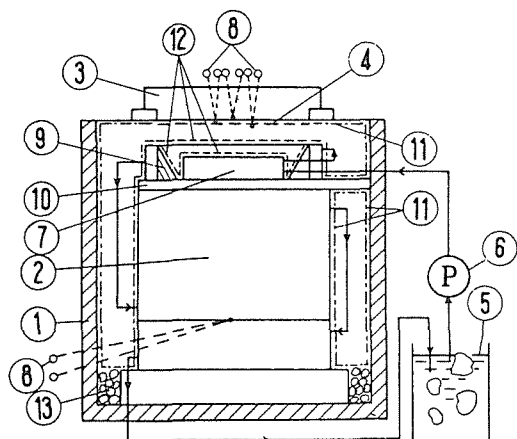


Fig. 2 Apparatus to detect thermal radiation energy.

2.2 検 出 部

検出部の構造は Fig.3 に示してある。シャッター①でサーモパイル②の零点を校正し、これを開くと試料⑭からの熱放射は、サーモパイル②によって吸収され、これによる温度上昇を熱電対③によって電圧に変換し電位差計で測定する。サーモパイル②は厚さ0.03mm、直径24mmφの銅箔にベンゼンすすを塗ったものである。この銅箔に0.1mmφ銅-コンスタンタン熱電対を52本植えつけ、裏面をエポキシ樹脂の薄膜で裏打ちしてから、塩化第二鉄により切り込みを入れた。これを紙のシリンドー④に細いナイロン糸でつるし、サーモパイル②が周囲に接触するのを防いで、熱絶縁を保っている。

紙のシリンドー④、サーモパイルの表面②、シボリ⑤および検出部本体⑥の内面は、いずれもベンゼンすすを塗って黒化してある。なお銅で作ったシボリの内面はリング状の溝を沢山削り表面積を大きくしてある。冷接点⑦はガラス板にエポキシ樹脂で接着し、さらに、検出部本体⑧にワックスで接着して

温度変化を防いでいる。検出部全体にわたって、温度分布をよくし測定中の温度変化を防ぐため、熱容量を大きくする必要から、シャッター、シボリ、検出部本体⑥、⑧はいずれも銅のブロックから削り出したものである。⑨はシャッターを開閉するレールである。⑮は外部放射のしゃへいリングで、内面に細かな凹凸をつけた後、ベンゼンすすを塗り、吸収をよくしてある。⑪からはジュワーびんの中の氷水を循環させ、検出部本体⑥、⑧、しゃへいリング⑮、シャッター①をほぼ0℃に保ち、検出感度を上げると同時に、しゃへいリングやシャッターとサーモパイル間の熱の授受を防いだ。⑩はシャッターにつけた30mmφの凹みで、その凹みにアルミホイルを接着し、シャッターとサーモパイルのわずかな温度差のために生ずる放射を可能な限り少なくし、零点の精度を向上させている。⑫は冷接点の温度を測定する熱電対、⑬はウォータージャケットである。

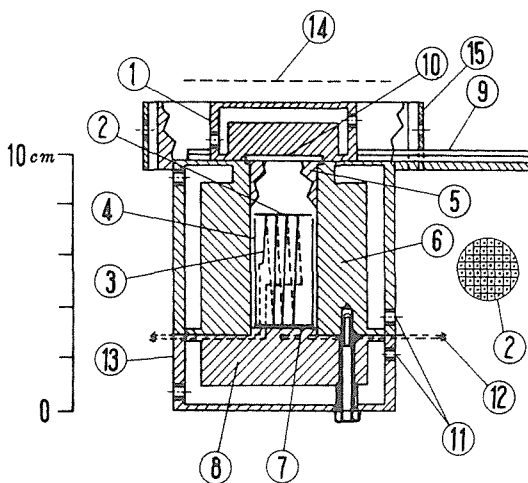


Fig. 3 Detector

2.3 レファレンス板と加熱板

ポリマーフィルムの放射率 ϵ_p は、ポリマーフィルムの熱放射エネルギー E_p と黒体の熱放射エネルギー E_b とを同じ条件で比較して、(4)式により求めることができる。

$$\epsilon_p = E_p / E_b \dots\dots\dots (4)$$

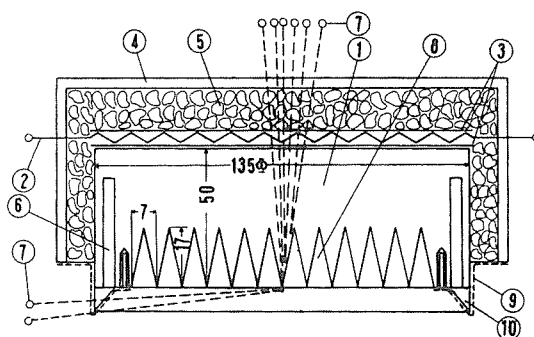
本研究では Fig.4 に示してあるレファレンス板を近似黒体とみなし、これからの熱放射エネルギーを

E_b とした。また、これとほぼ同じ構造の加熱板をつくり、これに試料フィルムをセットして、これからの熱放射エネルギー E_p を測定した。

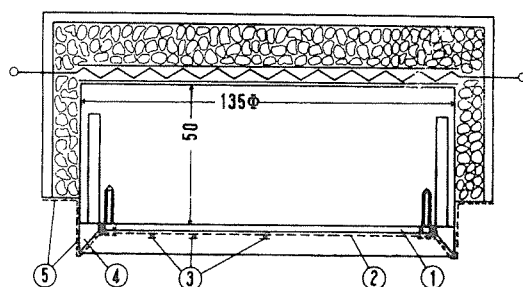
レファレンス板は、できるだけ黒体の放射率 $\varepsilon_b = 1$ に近づけるために製作したものである。①はレファレンス板本体で、厚い銅のブロックから削り出したものである。この裏面にヒーター②をマイカ③の間に取り付け、ケース④の中に入れて炭化コルク⑤で熱絶縁をする。⑥は温度分布をさらに改良するためのガードリングである。⑦は各部の温度を測定する熱電対であり、図に示した4点だけでなく中央から半径方向にさらに数点で測定している。⑧は底面7 mm × 7 mm、深さ17 mmのベンゼンすすを塗った四角錐の凹みであり、円形の中にこの凹みが約150個ある。このためレファレンス板の表面積は、平面円板の場合の約4.8倍になる。⑩は外部からの放射が入らないようにしゃへいすると同時にレファレンス板からの放射が、このしゃへいにあたり反射してサーモパイルに入ることをないように、幾何光学的な立場より傾斜を与えたものである。材料はベークライトであり、リング状に削り取ってレファレンス板に接着し、その表面にアルミホイル⑨が接着してある。

このレファレンス板の放射率は、平板に塗ったベンゼンすすの放射率 $\varepsilon(\text{すす}) = 0.95$ を基準にして測定したところ、 $\varepsilon(\text{レファレンス板}) = 0.99$ となり、黒体の放射率1に極めて近い値となった。以下これを黒体とみなして $\varepsilon(\text{レファレンス板}) \approx 1$ にとることにする。

ヒーターは、レファレンス板と概略同じ構造であるが、レファレンス板表面の四角錐の凹みがなく、銅の平面になっている。①は測定試料をセットして、ヒーターに取り付けることができるように作った厚さ3 mmの銅板である。取りつける際には、熱伝導をよくするため、この銅板とヒーターとの間隙にワックスを薄く塗る。②の破線は測定試料を示す。③は試料の温度を数点で測定するための熱電対で、温度を正確に測定するため、試料に熱電対を接着後、先端表面を2 mm²のアルミホイルで丁寧にカバーし、放射の影響を防いでいる。④はしゃへいで、⑤はアルミホイルである。



(a)



(b)

Fig. 4 Reference plate (a) and Heater (b).

2.4 測定方法

比較的薄いポリマーフィルムは熱線を良く透す。それで、試料フィルムの裏面に熱線が入射しないように防ぐ必要があるが、それは不可能である。それで、試料フィルム裏面に入射する熱線をできるだけ小さくするため、測定するときはいつも放射率の小さい市販のアルミホイル ($\varepsilon_{al} = 0.04$) を試料フィルムに裏打ちしている。このようにした試料をヒーターの銅板①にセットし、この試料の温度を一定にしてから検出部のシャッターを開くと、あらかじめゼロバランスを取ってあるサーモパイルが、試料からの放射エネルギーを吸収して温度上昇し、熱起電力が発生する。一方サーモパイルからは伝導等によって銅線、コンスタンタン線などから熱が逃げるが、相当な時間（約30分）を経ると熱平衡に達する。この平衡状態で発生している熱起電力 (E_p) を電位差計で測定する。次に、同じ温度で試料の代わりにレファレンス板を用いて熱起電力 (E_b) を測り、 E_p/E_b を計算してポリマーフィルムの放射率を得た。

2.5 測定装置の検定

測定装置の精度検定は銅、アルミホイル、すすで行った。銅は表面を120#サンドペーパーで研磨したものであり、アルミホイルは市販品を用い、すすはベンゼンを燃やして得たものである。これらの検定試料とレファレンス板の放射エネルギー曲線はFig.5に示してある。曲線①は検定試料とサーモパイルの温度の4乗差を示している。アルミホイルの放射エネルギーは非常に小さいので拡大スケールを用いて表示している。この結果から、数点の温度で検定試料の放射率を求めて平均した値がTable1に示してある。

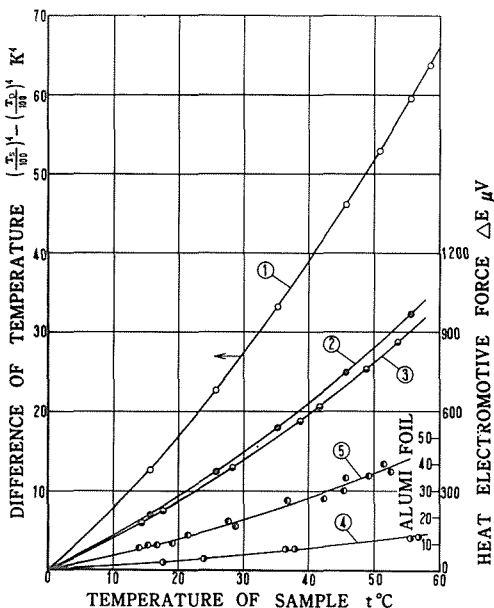


Fig. 5 Thermal radiation energies of calibration samples;
① Difference of temperature between sample (T_s) and detector (T_d).

- ② Reference plate
③ Benzene soot
④ Copper plate polished by 120# sand paper
⑤ Aluminium foil

Table 1 Emissivities of calibration samples
(Sample temperature; 10~55°C)

Samples	Benzen soot	Copper plate	Aluminium foil
Emissivities (ϵ)	0.95	0.14	0.04

アルミ箔の放射率は30°C近傍で0.04~0.05、銅の放射率は同程度の研磨で0.12 (50~280°C) とポッ

シュ⁶⁾は報告している。今回の結果はこれらとほぼ一致しているとみなせる。

また、すすの放射率は燃焼物の違いによって異なるが、今回のベンゼンすすの放射率は、ろうのすすの放射率 (0.95)⁷⁾と同じ値であった。

以上のことから本研究で測定したアルミ箔、銅、ベンゼンすすの放射率は、すでに報告されている結果と良く一致しているとみなすことができ、この装置がポリマーフィルムの放射率測定に充分満足できるものと考えた。

2.6 考 察

熱放射に限らず熱伝導や対流においても、ユニバーサルな測定装置がなく、報告されている装置は研究の目的によって異なり、個性に富むものが多い。本来、熱放射測定は真空状態で行うのがベストであるが、真空にすることは技術的に厄介であり、さらに、ポリマーフィルムに歪が発生する危険性がある。試料のポリマーフィルムと検出器のサーモパイルとの間が乾燥空気で満たされ、上部の試料フィルム面が高温で、下部のサーモパイルが低温ならば、空気による熱線吸収も微小にして対流を発生させることなく測定可能である。また、サーモパイル上部にシャッターを配置しているので、測定毎の零点の安定をはかることが容易である。しかし、サーモパイルの熱容量が少しあるので応答が少し鈍い傾向にある。本装置は300 K程度の放射エネルギーを測定するに申し分ないが、アルミ箔の放射エネルギーは微小なため、その測定がたいへん困難であった。

3. 結 果

3.1 ポリマーフィルムの厚さと放射率

分子構造の異なる高分子は多数存在する。そのうち、ポリエチレン(PE)フィルムとセロファン(CELL)を取り上げ、その放射エネルギーを種々の厚さで測定した。アルミホイルで裏打ちしたPEフィルムの放射エネルギーはFig.6に示してある。この図には、レファレンス板の放射エネルギーも示してある。

同様に、Fig.7にはアルミホイルで裏打ちしたCELLの放射エネルギーを示した。

これらの測定結果を用いて、ポリマーフィルムの

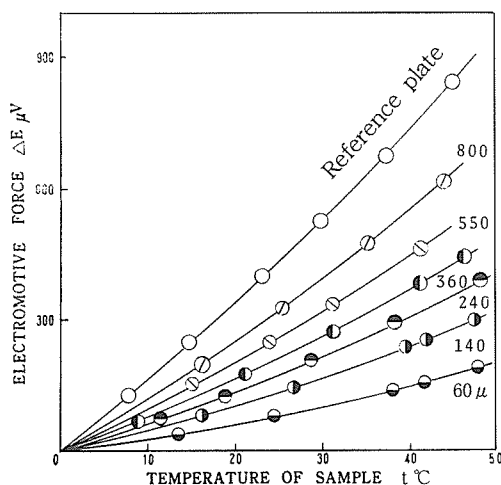


Fig. 6 Thermal radiation energies of PE films backed with aluminium foil and reference plate.

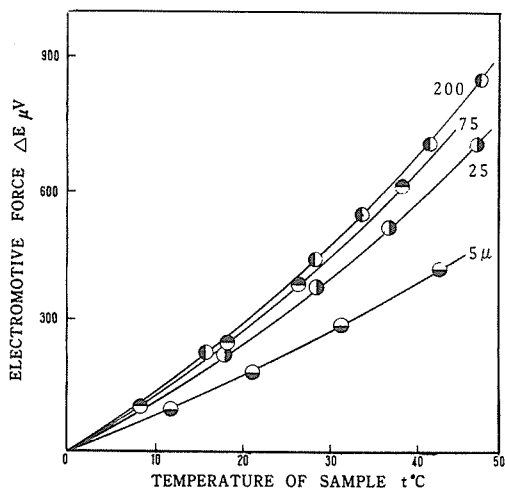


Fig. 7 Thermal radiation energies of cellophanes (CELL) backed with aluminium foil.

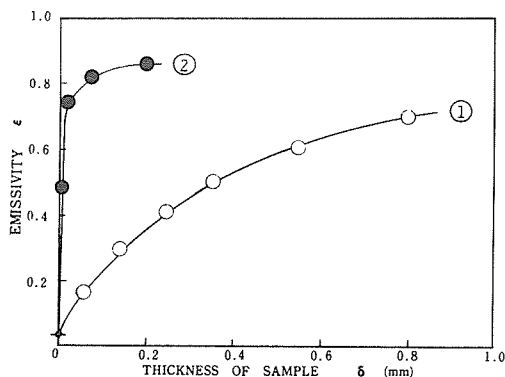


Fig. 8 Emissivities of PE film ① and CELL ② backed with aluminium foil.

放射エネルギーとレファレンス板の放射エネルギーを300 K 近傍の同一温度で数点比較して放射率を求め平均する。このポリマーの平均放射率とフィルムの厚さとの関係に整理した結果がFig. 8に示してある。 $\delta = 0$ でのプロットはアルミホイルの放射率である。

3.2 各種ポリマーの放射率

PE フィルムと CELL の放射率を測定した結果の特徴は、フィルムが厚くなると放射率が増大することである。また、 $\varepsilon - \delta$ 特性には我々の肉眼で観察しても予想できない大きな差があることもわかる。

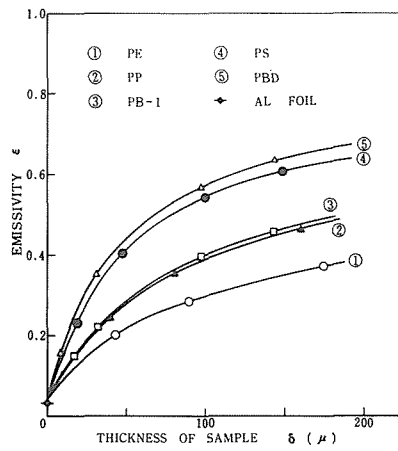
このような放射特性を理解するために、さらに多くのポリマーフィルムの $\varepsilon - \delta$ 特性を測定して、放射率の比較的小さいグループから大きいグループまで、Fig. 9に羅列した。測定したポリマー名と略記号や分子の構造式は Table 2に示してある。

4. 考 察

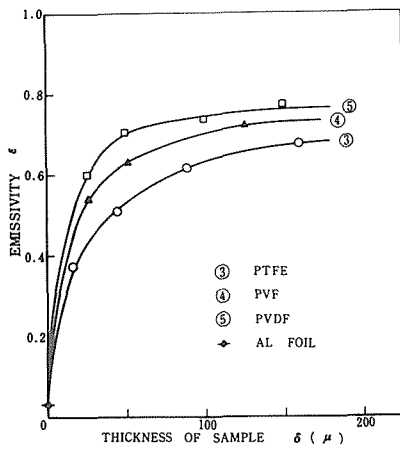
4.1 ポリマーフィルムの表面粗さ

ポリマーフィルムの $\varepsilon - \delta$ 特性は、ポリマー間で幅広く異なることが明らかになった。一般物体の放射率は、放射体表面性状に敏感に影響を受けることが認められており、表面が光学的に滑らかで清浄ならば、完全に不透明となるだけ十分な厚さをもったとき示す物質自身の放射率と表面粗さ、表面酸化などの表面性状に影響を受ける放射率とからなりたっていると考えることができる。放射体表面の酸化や変質は、ものが変化することであるから別問題であり、ここでは表面粗さの影響を取り上げる。一般的に、表面粗さ、すなわち、放射表面積が増加すると放射率も増加するのが普通である。

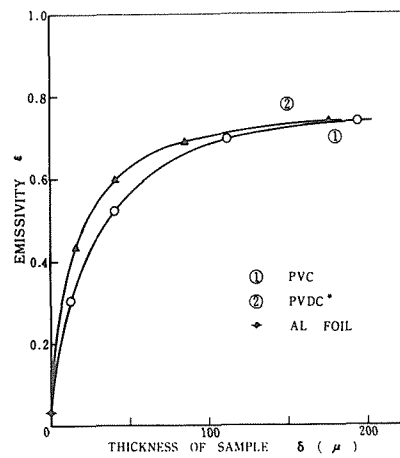
表面の非常に薄い層で熱線の吸収が完了する金属材料などでは、自乗平均平方根粗さが、放射線波長の1/100, 1/40のとき、熱放射特性にそれぞれ約1%, 10%程度の影響があらわれると Benett⁸⁾らが報告している。ここではPE フィルムと CELL の $\varepsilon - \delta$ 特性に与える表面粗さの影響を二段レプリカ法によってスーパースコープ写真を撮って検討した (Fig. 10)。これによると、放射の非常に弱いPEフィルムの表面には1ミクロン程度の大きなうねりと、さらに細かい凹凸が沢山存在している。これに対して、



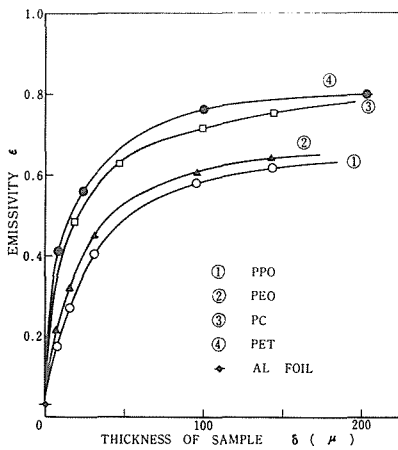
(a)



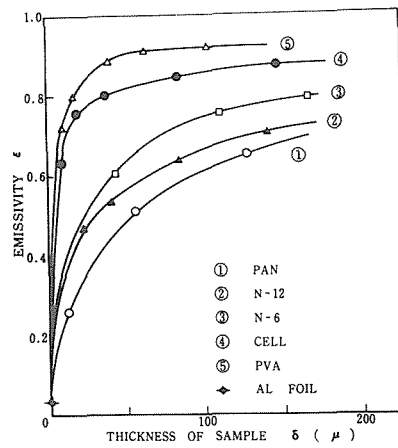
(b)



(c)





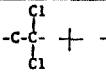




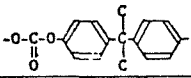
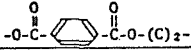



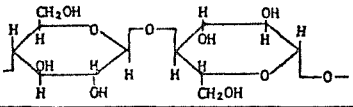

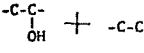



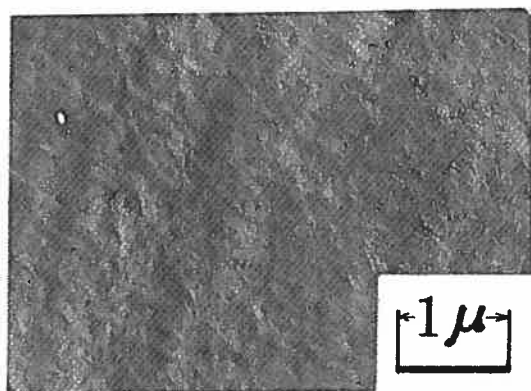
(d)



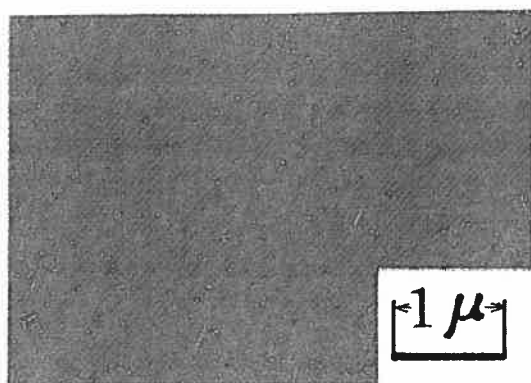
(e)

Fig. 9 Emissivities of various polymer films backed with aluminium foil.

Polymer	Symbol	Repeat unit omitted hydrogen atom from the C-H bond except cellophane	Emissivity of polymer film in the respective thickness		
			20 (μ)	100 (μ)	170 (μ)
Polyethylene	PE	-C-C-	0.13	0.30	0.37
Polypropylene	PP		0.16	0.39	0.48
Polybutene-1	PB-1		0.17	0.40	0.49
Polystyrene	PS		0.24	0.54	0.62
1,4-cis polybutadiene	PBD	-C=C-C=C-	0.27	0.57	0.66
Polyvinyl chloride	PVC		0.38	0.68	0.73
Copolymer of VDC (80 %) and VC (20 %)	PVDC*		0.50	0.70	0.74
Polytetrafluoroethylene	PTFE		0.39	0.63	0.68
Polyvinyl fluoride	PVF		0.49	0.70	0.73
Polyvinylidene fluoride	PVDF		0.55	0.74	0.76
Polypropylene oxide	PPO		0.31	0.58	0.63
Polyethylene oxide	PEO	-C-C-O-	0.36	0.61	0.65
Polycarbonate	PC		0.49	0.72	0.77
Polyethylene terephthalate	PET		0.53	0.76	0.79
Polyacrylonitrile	PAN		0.32	0.61	0.70
Nylon 12	N-12		0.44	0.66	0.72
Nylon 6	N-6		0.48	0.75	0.79
Cellophane	CELL		~ 0.76	0.86	0.88
Polyvinyl alcohol	PVA		0.81	0.92	0.92
Copolymer of VA (68 %) and E (32 %)	EVAL		0.79	0.89	0.89
Polyvinyl acetate	PVAc		0.62	0.79	0.80



a) POLYETHYLENE FILM



b) CELLOPHANE

Fig. 10 Electron micrographs of film surfaces.

放射の非常に強いCELLの表面がはるかに滑らかであることがわかり、この程度の細かい表面粗さの差は、Fig.8に示しているPEとCELLの $\epsilon - \delta$ 特性の

相違に影響を与えていないと推定できる。

次に、ポリマーフィルムの軟化温度にセットした熱プレスを用いて、サンドペーパー120 #, 500 #, 1500 #の粗さをポリマーフィルムの表面にコピーして熱放射を測定したが、これでもその効果が観測されなかった。

それで、ポリマーフィルムの表面に、もっと粗い凹凸を与えて熱放射を検討するために、Fig.11に示しているような凸版を準備した。このような大きな凹凸を与えると放射率が最大で20%程度増加することが観測された。またこの効果は放射表面積の増大と凹の深さの双方に起因することも明らかになっている⁹⁾。

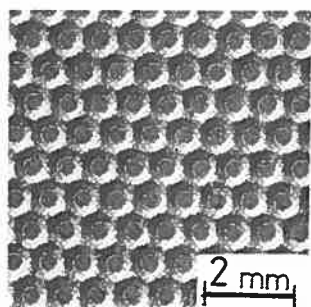
4.2 放射に寄与する熱振動

4.2.1 黒体の300 K近傍の放射

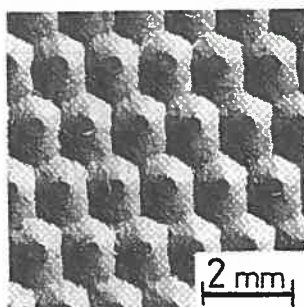
ポリマーフィルムの300 K近傍の熱放射を考察するのに、まず、温度 $T = 250, 300, 400$ Kでの黒体放射能分布をFig.12に示す。高温になるにつれて絶対温度 T' に比例して全放射エネルギーが増大し、その最大放射能を示す波長 λ_{\max} は短波長側にシフトする。さらに、大部分のエネルギーは λ_{\max} 近傍の比較的狭い波長範囲に集中していることがわかる。仮に、全黒体放射エネルギーの5%を短波長側から、10%を長波長側から求めて図示するとa,bの波長位置になる。すなわち、300 Kでは $a = 6.2 \mu$, $b = 29.8 \mu$ であるから、約 $6 \sim 30 \mu$ の波長範囲に同温度の黒体放射エネルギーの85%が存在することになる。

4.2.2 赤外線吸収

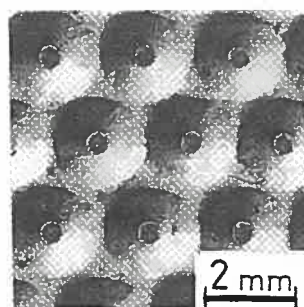
波長 $6 \sim 30 \mu$ の領域は、有機材料の構造解析に、



No. 1



No. 2



No. 3

Fig. 11 Photographs of zinc plates.

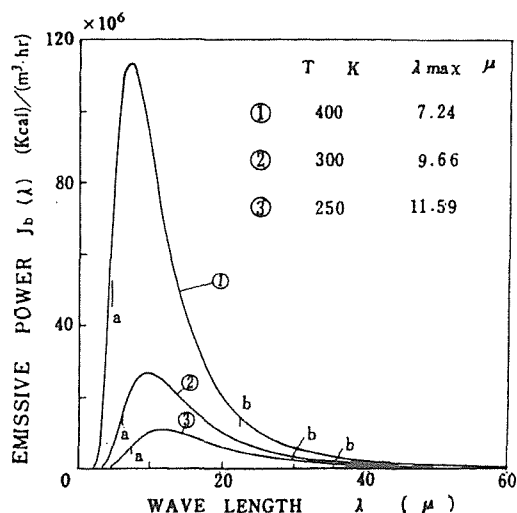


Fig. 12 Black body emissive powers at 400, 300 and 250K.

赤外線吸収の莫大な知見が集積されているところである。測定した多くのポリマーの $\epsilon - \delta$ 特性中、熱放射の少なかったPEと熱放射の多かったPVAの赤

外吸収スペクトル (IR)¹⁰⁾ をFig.13に示した。PEとPVAのIRを比較すると、PEはフィルム厚さが 35μ と厚いのに吸収が少なく、PVAはフィルム厚さが 5μ と薄いのに、吸収が多いことは明白である。

また、最大黒体放射能を示す波長 10μ 近傍や、全黒体放射エネルギーの85%が存在する $6 \sim 30 \mu$ の領域に注目しても、PEの吸収が非常に少ないのに対して、PVAではブロードな吸収が数箇所観測されている。

4.2.3 放射と吸収に寄与する熱振動

熱放射は放射体の原子や分子の熱振動に起因するから、放射体の分子構造と密接な関係を有している。また、放射は吸収と表裏一体であるから、IRの研究成果を拝借してポリマーの放射特性を考察することができる。

赤外線の吸収と放射は、簡単な分子について熱振動の面から解析されている。すなわち、2原子分子の調和振動の波数(ν)は、原子の換算質量(M)と結合の力定数(f)によって、(5)式によって求められ

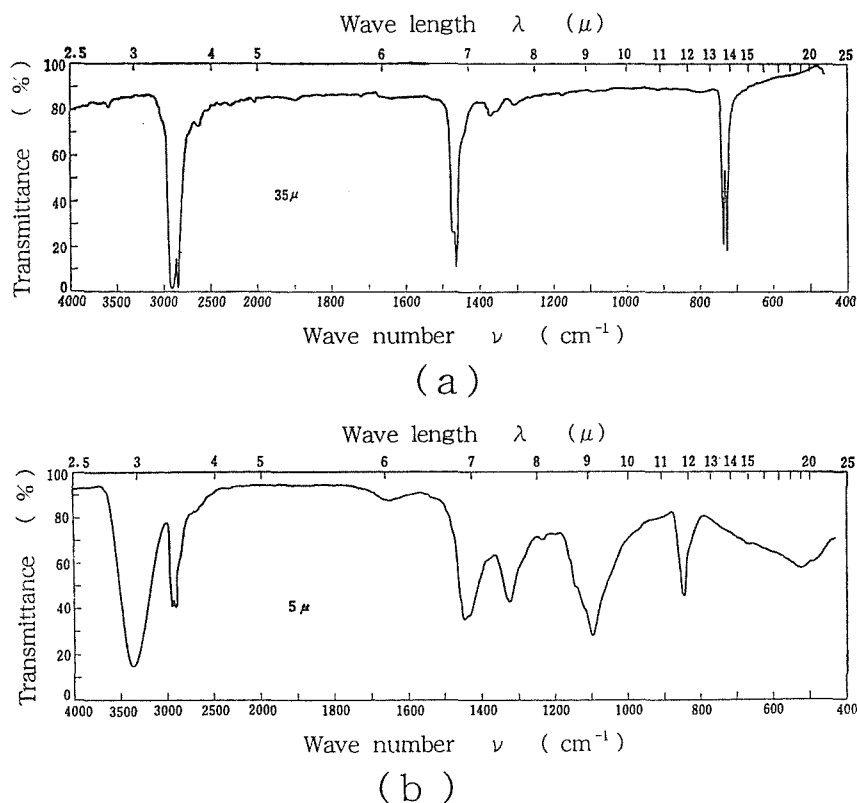


Fig. 13 Infrared absorption spectra of PE (a) and PVA (b).

る¹¹⁾。

$$\nu = \sqrt{\frac{f}{M}} \cdot \frac{1}{2\pi c} \quad \dots\dots\dots(5)$$

ただし、c:光速

この波数は、原子の電気陰性度や水素結合など、周囲の状態のわずかな変化によって変動する。多原子分子の高分子物質では、多くの結合の間に種々の振動モードが同時に起こり、それらが相互作用を起こして複雑に干渉しあうので、原子の小さな集団での協同現象となる。しかし、この相互作用の摂動によって波数の乱れが起こるけれども、完全に乱れるわけではなく補正する程度である。

次に、物体の熱振動による単色放射能の強さ $J_s(\lambda)$ は、物体の単色放射率 $\varepsilon_s(\lambda)$ と黒体の単色放射能 $J_b(\lambda)$ の積によってあらわすことができる。また、キルヒホッフの法則によって、同温度の放射と吸収は等しく対応することより、放射強度を吸収強度で検討することができる。熱振動による吸収強度 (A) は、単位体積中の分子総数を N, 吸収層の厚さを ℓ とすると、

$$A = \frac{N\pi\ell}{3c} \left\{ \frac{1}{M} \left(\frac{d\mu}{dq} \right)^2 \right\} \quad \dots\dots\dots(6)$$

(ただし、 $d\mu/dq$ は原子の振動変位による双極子モーメントの変化、M は換算質量、c は光速) の式で与えられている¹¹⁾。

吸収強度は N と ℓ に比例し、原子変位に対する双極子モーメントの変化の2乗に比例して増加する。これは分子の電子状態を決定する結合の極性に関連し、極性はもちろん結合原子あるいは原子団の電気陰性度によって左右される。結局、これは振動の対称性と関係しており、より対称的な振動による吸収は弱くなり、完全に対称な振動では双極子能率の変化が起こらないので、ラマン線には強い散乱を示しても赤外不活性となる¹²⁾。その結果、赤外吸収は総ての自由度の分子内振動に起こるわけではなく、赤外不活性な振動は熱放射に寄与しないものと推定される。

さらに、物体の熱振動モードは、物質を構成する分子が対称性のすぐれた数少ない同種の原子よりできており、分子内あるいは分子間相互作用が小さいほど、振動モードの数も少なくなるから熱振動の分布が、数箇所の狭い波数に集中するようになる。そ

の結果、PE のように極端な選択放射を示すようになる。

これに対して、分子が強い電気陰性度を持つ多くの異種原子より成り、さらに、水素結合などを形成して、非常に複雑な結合の力定数を持つならば、CELL や PVA のように大変多くの振動モードが現われる。要するに、物体の熱放射強度は「熱振動の振動数」、「放射能の強さ (吸収強度)」および「熱振動モードの密度」によって決まり、これらが Fig.12 に示してある同温度の黒体放射能分布に近づくほど強い放射特性を示すことになる。

4.2.4 吸収の帰属と放射

高分子物質の赤外吸収バンドの帰属を、Billmeyer¹³⁾ と Hummel¹⁴⁾ の著書から抜粋して Fig.14 に示した。黒体の 300 K の全放射エネルギーの 85 % は 6 (1666) ~ 30 μ (333 cm^{-1}) の波長範囲にあり、最大黒体放射能を示す波長は $\lambda_{\text{max}} = 9.66 \mu$ (1035 cm^{-1}) であった。ポリマーフィルムの 300 K 近傍での熱放射を考察する場合には、このことが基本になる。今回測定したポリマーフィルムの $\varepsilon - \delta$ 特性に寄与することが期待できる主な熱振動は、C-X の伸縮振動と X-H の変角振動や波数の高い骨格振動などによる熱放射である。2000 ~ 3000 cm^{-1} バンドに帰属できる X-H, C \equiv X, C=X などの伸縮振動や低波数の振れや曲げなどの骨格振動の寄与は少ないと推定される。しかし、分子中に C=X や C \equiv X が存在すると他の結合の振動に影響を与え、振動が乱れて熱放射を増加させる要因になっている。また、放射体であるポリマーフィルムが高温になるにつれて、X-H, C \equiv X, C=X などの伸縮振動による放射が主流となり、逆に、低温になると骨格振動、すなわち、曲げ、変形、回転などの熱振動による放射が、より大きく寄与するようになる。このような一般的な考察は Fig.9 の総ての測定結果に共通していることである。

さらに、これらの共通項以外の主要な点を、Fig.9 に示してあるポリマーのグループ毎に考察すると、次の様なことが推定できる。

a) 分子が C, H 原子のみより成り立っているポリマーの放射は小さい。特に PE は対称性が良く、無極性で分子間相互作用がほとんど少ないから、他のモードとのカップリング振動も起こらず、強

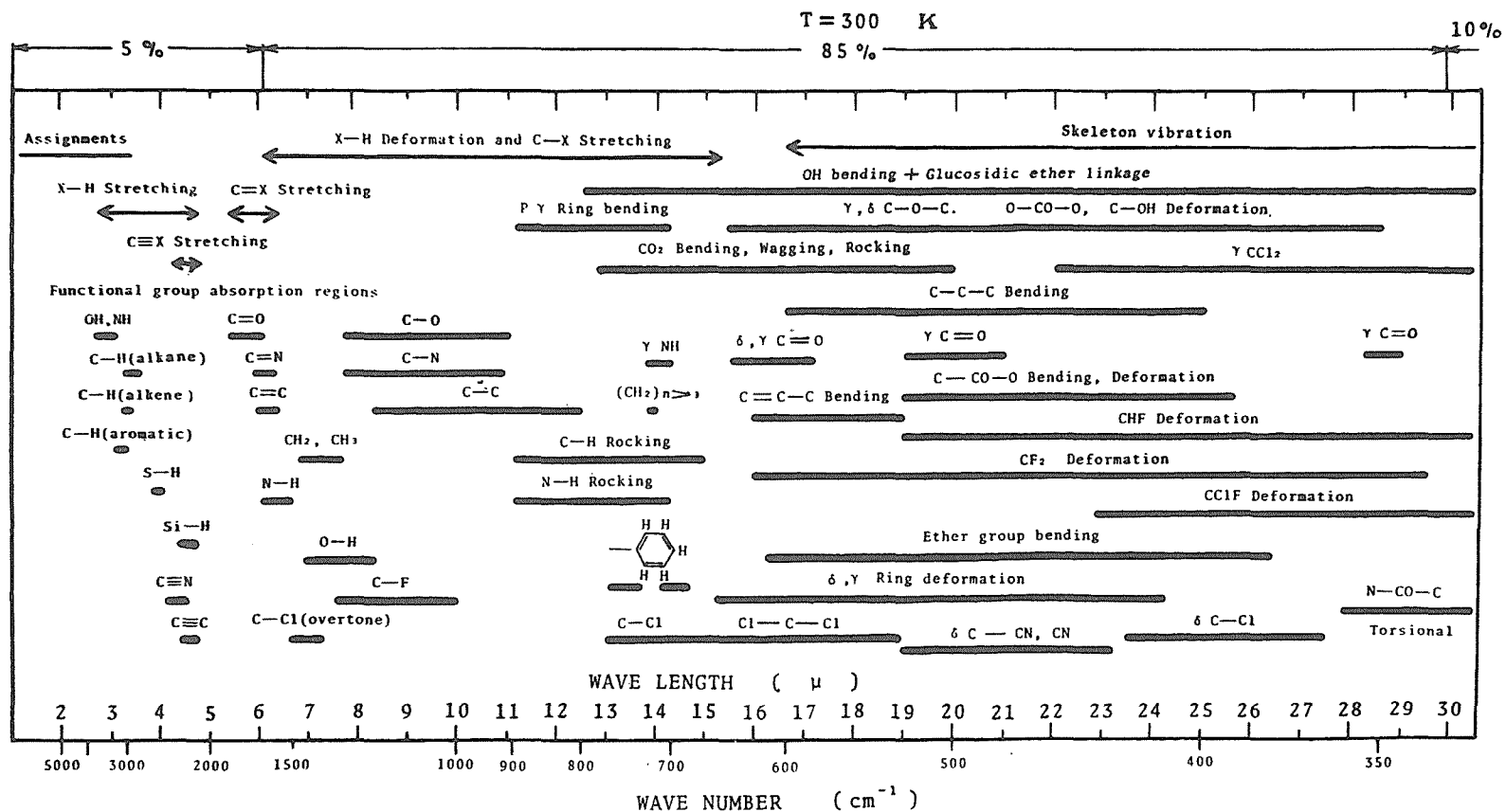


Fig. 14 Infrared absorption bands of polymers arranged by approximate wavelength and frequency; δ : in-plane, γ : out-of-plane, ρ : para.

い選択放射を示すものと考えられる。PPやPB-1にみられる側鎖の $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ は分子の非対称性を生み、放射を増加させるが顕著ではない。

b) PVDFの放射が強いのは、大きな双極子モーメントを有している効果であり、PTFEでは 1200cm^{-1} を中心にして極めて強い、ブロードなC-F伸縮振動による吸収が、放射に寄与しているものと推定できるが、分子の対称性がよいために、それ以外の領域での放射はほとんど期待できない。

c) PVDC*はVDC (80%)とVC (20%)の共重合体であり、 $1200\sim 1450\text{cm}^{-1}$ バンドの吸収はPVCが強く、 $900\sim 1100\text{cm}^{-1}$ のバンドではPVDCの吸収が強い¹⁰⁾。共重合体であるPVDC*の放射は、成分ポリマーの放射領域の違いからくる、加成性効果が現われているものと考えられる。

d) PEOとPPOを比較すると、C-O-C結合が吸収と放射を増大させる因子と見なすことができる。PEO分子がPPO分子よりC-O-C結合が多く存在するから、PEOの放射がPPOより強いであろう。次に、PETとPCの比較では、PCがPETより分子の対称性が優れており、しかもPCの $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ がPETのくり返し単位に2個ある $-\text{O}-\text{CO}-$ より、放射に及ぼす効果が弱いものと推定できる。

e) N-6とN-12ではN-6の放射が強い。それは、 $-(\text{CH}_2)_n-$ の結合において、 n が増加するにつれて放射が小さくなり、徐々に放射の小さいPEに近づくものと推定できる。次に、PVAやCELLが強い放射を示すのは $-\text{OH}$ 基の効果である。すなわち、分子内あるいは分子間に水素結合を形成し、ブロードな強い放射・吸収¹⁰⁾が起こっているものと推定できる。

5. 結 論

- (1) 試作した対流静止型熱放射測定装置は、再現性良くポリマーフィルム300 K近傍の熱放射を測定できた。
- (2) ポリマーフィルムの熱放射は、フィルムが厚くなるにつれて増大し、同温度の黒体放射に漸近していく。

(3) ポリマーフィルムの $\varepsilon-\delta$ 特性は、ポリマーの分子構造によって顕著な差がある。

a) 一般に分子がC, H原子のみより成り立っているポリマーの放射率は小さい。

b) 対称性の良い分子構造のポリマーほど熱放射は少ない。

c) ベンゼン環の存在は、ある程度熱放射の増加に寄与するが、顕著な増加要因とは考えにくい。

d) 分子内、あるいは分子間水素結合を形成するポリマーの放射は高い。OH基をもつポリマーの放射は特に高い。

e) 化学構造単位が多く異なる原子より成り立っていて、赤外活性な振動モードがブロードに分布し、しかも原子変位による双極子モーメントの変化 $(d\mu/dq)^2$ が大きいほど熱放射は大きい。

(4) 市販されている種々のポリマーフィルムの表面粗さは、Fig. 9の測定結果に影響を与えていない。

謝 辞

本研究に対して貴重な助言を与えられた、宮阪芳喜 群馬大学名誉教授と、故 松本昌一 前山形大学教授に深く感謝の意を表する。また、本研究の実験やデータ整理に多大の協力を得た、山形大学工学部 鈴木孝制 技官にも深く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) グレーベル, エルク, グリグル: 熱伝達の基礎 (朝倉書店, 1963) 408.
- 2) Gay, F. P.: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 11 (11), 2227-35 (1973).
- 3) Rubin, Michael: Sol. Energy Mater. 6 (3), 375-80 (1982).
- 4) Grosse, P., Hertling, R., Mueggenburg, T.: J. Non-cryst. Solids, 218, 38-43 (1997).
- 5) Toppan Printing Co., Ltd.: Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 09, 174, 745 [97, 174, 745].
- 6) ボッシュ: 工業伝熱論 (コロナ社, 1942) 33, 44.
- 7) R. Siegel, J. R. Howell: Thermal Radiation Heat Transfer (McGraw-Hill Book Company, 1972) 795.

- 8) H. E. Bennett, J. O. Porteus : J. Opt. Soc. Am., 51, (1961) 123.
- 9) 藤倉嘉昭：高分子物質の熱ふく射（米沢新聞社, 1978).
- 10) 高分子学会編：高分子材料の工学的性質（Ⅱ）（地人書館, 1967）446.
- 11) 近畿化学工業会編：赤外吸収スペクトル（朝倉書店, 1964）4, 10.
- 12) 水島三一郎, 島内武彦：赤外吸収とラマン効果（共立全書, 1965).
- 13) F. W. Billmeyer : Textbook of Polymer Science (Toppan Printing Company, 1971) 108.
- 14) D. O. Hummel : Infrared Spectra of Polymers in the Medium and Long Wavelength Regions (Interscience Pub., N. Y., 1966).